

SUR QUELQUES NOUVELLES TRIAZINES
DÉRIVÉES DE
LA CHRYSOÏDINE ET DE L'ORTHOAMIDOAZOTOLUÈNE

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences

DE

L'UNIVERSITÉ DE BALE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

FERNAND WEGELIN

de MULHOUSE (Alsace)

MULHOUSE

Imprimerie Veuve Bader & C^{ie}

1896

SUR QUELQUES NOUVELLES TRIAZINES

DÉRIVÉES DE

LA CHRYSOÏDINE ET DE L'ORTHOAMIDOAZOTOLUÈNE

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences

DE

L'UNIVERSITÉ DE BALE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

FERNAND WEGELIN

de MULHOUSE (Alsace)

MULHOUSE

Imprimerie Veuve Bader & C^{ie}

1896



Digitized by the Internet Archive
in 2026

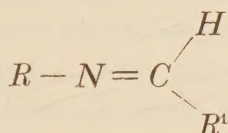
A MES CHERS PARENTS

Ce travail fut exécuté au laboratoire de l'Ecole de Chimie de Mulhouse, dans le courant de l'année scolaire 1894/1895, sous la direction de M. E. NÆLTING.

Je remercie mon cher et vénéré professeur des bons conseils qu'il a bien voulu me donner durant tout ce temps, et le prie d'accepter mes sentiments de vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il m'a toujours porté pendant le cours de mes études.

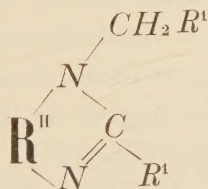
INTRODUCTION

Les amines aromatiques réagissent avec les aldéhydes pour former des produits de condensation de la forme



par élimination d'une molécule d'eau.

Les orthodiamines, en particulier, réagissent avec deux molécules d'aldéhyde, et l'on constate, en outre, une condensation intérieure. D'après Ladenburg¹, qui a étudié cette réaction, on obtiendrait, dans ce cas, des aldéhydines ainsi constituées :



Nous verrons par la suite qu'en remplaçant les orthodiamines par des dérivés orthoamidoazoïques, on obtient aussi des produits dans lesquels on est obligé d'admettre la formation d'un nouveau noyau.

Berju² le premier, en 1884, fit réagir la benzaldéhyde sur l'amidoazobenzène. Ces deux corps formèrent, en éliminant

¹ *Berichte*, XI. 590.

² *Berichte*, XVII. 1400.

une molécule d'eau, le benzylidèneparaamidoazobenzène sous forme de tablettes oranges de point de fusion 128°. Ce corps paraamidoazoïque se comporte donc comme une amine primaire ordinaire. En traitant le produit de condensation par l'acide chlorhydrique concentré, on régénère le para-amidoazobenzène et la benzaldéhyde.

En 1890, H. Goldschmidt et Rosell ¹ publièrent un travail dont une partie traite la condensation des corps orthoamido-azoïques avec la benzaldéhyde. En dissolvant l'orthoamidoazotoluène dans un excès de benzaldéhyde, et en chauffant ce mélange pendant un instant au bain-marie, ils obtiennent une pâte de cristaux qui, lavée à l'alcool et recristallisée, leur fournit un corps blanc de point de fusion 220°. Les analyses montrent qu'une molécule de l'orthoamidoazotoluène entre en réaction avec une molécule de benzaldéhyde en éliminant une molécule d'eau. Ce corps étant blanc, tandis que le produit de condensation du paraamidoazobenzène est jaune, il était douteux qu'on se trouvât en présence du benzylidèneorthoamidoazotoluène. L'étude de la condensation de la benzaldéhyde avec la benzèneazo- β -naphthylamine prouva à Goldschmidt et Rosell que, dans cette réaction, les corps orthoamidoazoïques ne se comportent pas comme leurs analogues de la série para.

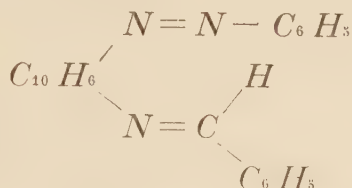
La benzèneazo- β -naphthylamine ne réagit pas aussi facilement avec la benzaldéhyde que l'orthoamidoazotoluène. Pour effectuer la condensation, il faut chauffer pendant quelque temps, à 140°, un mélange de molécules égales des deux corps avec un peu d'alcool. Il se forma dans les tubes une masse cristalline blanche qui, recristallisée de l'alcool, fournit un corps fondant à 193°. Les analyses élémentaires lui donnèrent la formule brute $C_{23} H_{17} N_3$.

¹ *Berichte* XXIII, 487.

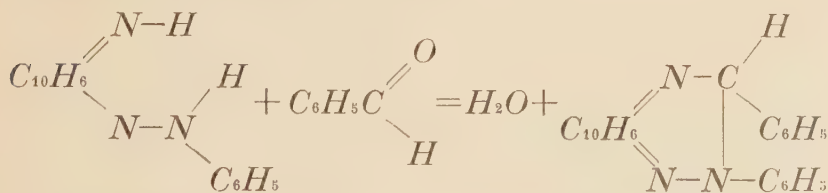
En chauffant ce corps avec de l'acide chlorhydrique concentré, il ne se forma pas trace de benzaldéhyde. Si l'on répète ce traitement en tube scellé, à 150°, on y trouve, après quelque temps, une masse blanche qui, recristallisée de l'alcool, fond à 220°. L'analyse lui donne la formule $C_{23}H_{18}N_3Cl$, ce qui correspond au chlorhydrate du corps $C_{23}H_{17}N_3$, cité plus haut. En traitant ce sel par l'ammoniaque, on régénère le corps primitif de point de fusion 193°, qui ne contient plus de chlore.

Il résulte de ces observations que le corps $C_{23}H_{17}N_3$ est fortement basique, car il forme, avec l'acide chlorhydrique, un sel assez stable pour qu'on puisse le recristalliser de l'alcool sans dissociation aucune, et que le produit de condensation ne peut plus être décomposé en ses éléments, car on peut le chauffer jusqu'à 150° avec l'acide chlorhydrique sans régénérer les corps qui entrèrent en réaction.

La formule ordinaire

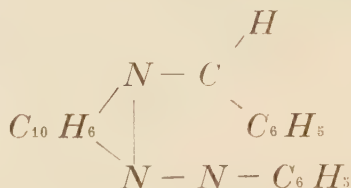


que, par analogie, on serait tenté de donner à ce corps, n'explique aucune de ces propriétés. Goldschmidt et Rosell admirent donc qu'il devait s'être formé un corps à chaîne fermée, d'après l'équation :

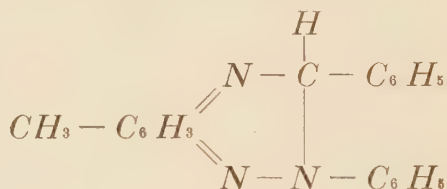


Cette formule est calquée sur celle de la β -naphtoquinone,

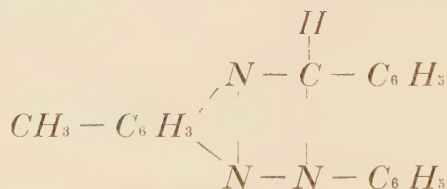
considérée comme dicétone. Si l'on donne, pour la quinone, la préférence à la formule peroxydique, on serait porté à attribuer à cette triazine la constitution :



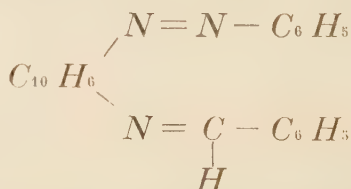
Le produit de condensation de l'orthoamidoazotoluène avec la benzaldéhyde serait, par analogie :



ou encore



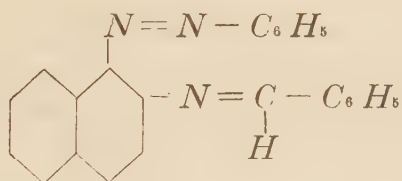
En 1890, Meldola ¹ publia un travail dans lequel il décrit une nouvelle méthode pour la formation de ces triazines, en passant par le produit intermédiaire, c'est-à-dire le dérivé benzylidène



qu'il est impossible de saisir en travaillant d'après Goldschmidt et Rosell.

¹ *Journal of chem. Society*, 1890, 328.

Meldola fit réagir le chlorure d'un diazo sur le produit de condensation de la benzaldéhyde avec une base, la β -naphtylamine par exemple. Il prépara le dérivé benzylidène de la manière usuelle, en chauffant un mélange de molécules égales d'aldéhyde et de base. Ce produit, purifié et recristallisé, est ensuite dissout dans l'alcool, de façon qu'il ne se reprécipite pas en refroidissant la solution. On y ajoute ensuite à froid le sel diazoïque. En diluant et en rendant alcalin au moyen de l'ammoniaque, il se précipite un corps résineux rouge qui est certainement ainsi constitué,



dans le cas où l'on a copulé le chlorure de diazobenzène avec la benzylidène- β -naphtylamine. La formation de ce corps n'a pu être observée d'après la méthode de Goldschmidt et Rosell, car à la haute température à laquelle ils opèrent, cet azo se transforme en la triazine, dont la formule hypothétique a été indiquée plus haut.

Il a malheureusement été impossible à Meldola de cristalliser ce produit intermédiaire, qui, de toutes les solutions, se sépare en résine rougeâtre. Lorsque l'on chauffe ses dissolutions, l'azo se transforme peu à peu en triazine. Cette formation du noyau a lieu également quand on chauffe ce corps à l'état sec jusqu'à son point de fusion. Il est doué de propriétés assez fortement basiques et se dissout en rouge dans l'acide chlorhydrique alcoolique. Ce fait explique pourquoi ce corps ne se précipite pas immédiatement lorsque l'on ajoute la solution du sel diazoïque à la benzylidèneamine.

La transformation en triazine s'effectue surtout très bien

en solution d'acide acétique glacial. Celle-ci est rouge d'abord et se décolore peu à peu en chauffant. En la versant dans l'eau après un bouillon de quelques minutes, la triazine se précipite à l'état de poudre grisâtre. Après avoir filtré, on la lave à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique alcoolique, qui dissout une partie des impuretés et transforme en chlorhydrate la triazine basique. Ce sel est facilement décomposable par l'eau. La base est ensuite dissoute dans le toluène et précipitée par la ligroïne. Elle est identique avec le corps obtenu par Goldschmidt et Rosell, de point de fusion 193° .

Un peu plus tard, Meldola publia un travail avec F. Hughes¹ sur un certain nombre d'azo obtenus en faisant réagir divers sels diazoïques sur la β -naphthylamine. Ils se proposent en outre de faire, dans la suite, les triazines correspondantes.

En 1891 également, parut un travail de Goldschmidt et Poltzer² sur quelques triazines formées par la condensation de l'orthoamidoazotoluène et de la β -naphthylamine avec les aldéhydes formique, acétique, propionique, l'œnanthol et le furfurol.

Meldola publia ensuite un travail important avec O. Forster³. Il énumère toutes les raisons qui ont fait adopter la formule à noyau pour les produits de condensation des aldéhydes avec les corps orthoamidoazoïques, et propose une nomenclature.

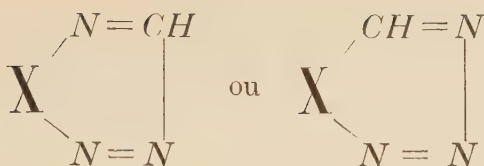
D'après Widmann⁴, on nomme α ou β -triazines les corps de la constitution :

¹ *Journal of chem. Society*, 1891, 372.

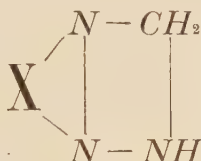
² *Berichte* XXIV, 1000.

³ *Journal of chem. Society*, 1891, 678.

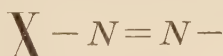
⁴ *Journal für pract. Chemie*, 1888, 28, 192.



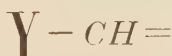
Les produits de condensation que nous allons considérer seraient donc des dérivés de l' α -dihydrotriazine



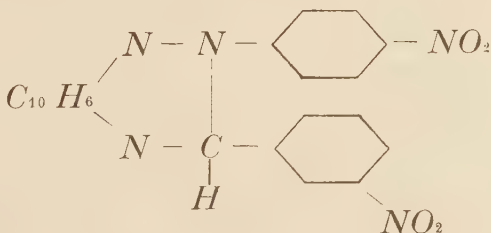
Les auteurs proposent d'éliminer le préfixe « α -dihydro » et de nommer simplement « triazines » cette nouvelle classe de corps. Les produits de condensation des aldéhydes avec les corps orthoamidoazoïques contiennent, en général, deux ou trois noyaux aromatiques, substitués ou non, et peuvent être considérés comme formés par l'union d'un groupe azoïque



avec le radical d'une aldéhyde



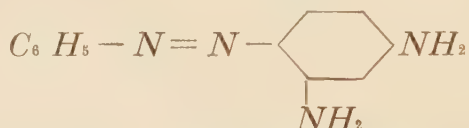
Pour dénommer leur corps, Meldola et Forster font précéder le groupe X de la particule « az » et le groupe Y de la particule « ald », de sorte que, pour citer un exemple, le corps



serait l' « az-p-nitrophényl-ald-m-nitrophényl-naphtotriazine ».

Cette nomenclature m'ayant paru la plus rationnelle à tous les points de vue m'en, je servirai dans mon travail pour désigner mes corps.

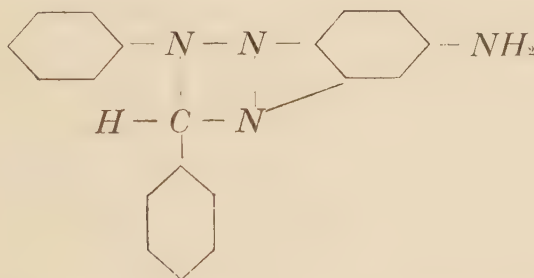
Les dérivés étudiés jusqu'ici étaient tous des amidoazo simples. MM. Noelting et Herzberg ont fait réagir, il y a quelques années, la benzaldéhyde sur la chrysoïdine



qui est à la fois un corps para- et orthoamidoazoïque. La réaction ayant lieu en présence d'acide chlorhydrique, le groupe amido en para n'est pas affecté dans les conditions de l'expérience, et l'on a obtenu une base ayant tous les caractères d'une triazine amidée. Par sulfonation, cette triazine forme un acide sulfonique ayant un goût sucré très prononcé. A la demande de M. Noelting, j'ai étudié cette réaction d'une manière plus complète. J'ai d'abord préparé et analysé le produit de réaction de la benzaldéhyde sur la chrysoïdine, puis j'ai préparé les divers dérivés sulfonés et nitrés. J'ai, enfin, étudié quelques combinaisons de l'az-p-méthyl-phényl-ald-phényl-m-méthylbenzotriazine.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA CHRYSOÏDINE

Az-phényl-ald-phényl-p-amidobenzotriazine



Pour la préparation de ce corps, on introduit une molécule, soit 248,5 parties de chlorhydrate de chrysoïdine du commerce dans à peu près 2000 parties d'alcool méthylique. On chauffe au bain-marie jusqu'à solution complète du colorant, puis on ajoute un peu plus d'une molécule de benzaldéhyde pure, soit 110-115 parties. Pour cet usage, il est bon de purifier la benzaldéhyde du commerce, en la transformant en son composé bisulfite, que l'on décompose ensuite par le carbonate de sodium ou l'acide sulfurique dilué. Pour effectuer la condensation avec un rendement passable, il convient d'ajouter une molécule d'acide chlorhydrique concentré, soit environ 100 parties. On fait bouillir la solution au bain-marie avec réfrigérant à reflux jusqu'à ce que la couleur rouge de la chrysoïdine ait disparu pour faire place à un brun sale. Un moyen très bon pour reconnaître la fin de la réaction consiste à faire un essai de teinture sur coton mordancé au tannin avec une petite partie de la solution que l'on verse dans l'eau. Quand le coton ne se colore plus

d'une manière sensible, on peut être certain que toute la chrysoïdine est entrée en réaction. On verse alors la solution alcoolique dans de l'eau très froide, en ayant soin de bien remuer. Il se précipite une masse goudronneuse, dont la quantité augmente encore au refroidissement complet. Au bout d'une heure ou deux on filtre du goudron. La solution qui contient le chlorhydrate de la triazine étant brune, on la décolore un peu en la faisant bouillir pendant quelques minutes avec du noir animal. Après filtration, on refroidit avec de la glace et l'on précipite la base au moyen de l'ammoniaque. Il faut ajouter celle-ci diluée de deux ou trois parties d'eau, et très lentement; de cette façon, la triazine se précipite mieux, et la filtration est plus facile. Lorsqu'il ne se précipite plus rien et que la solution bleuit le papier rouge de tournesol, on filtre à la pompe et on lave à l'eau la base, qui est d'un brun jaunâtre et souvent un peu goudronneuse. Le meilleur moyen de la purifier est de la transformer en sulfate. Celui-ci, étant assez difficilement soluble dans l'eau froide, cristallise à l'état presque pur. Pour cela, on introduit la base, humide encore, dans de l'acide sulfurique dilué en assez grand excès. On dissout à chaud autant de base que possible et, après avoir ajouté encore quelques gouttes d'acide et fait bouillir avec du noir animal, on filtre à chaud. Il faut éviter ici de ne pas perdre trop de sulfate par cristallisation sur le filtre, et il est presque indispensable de se servir d'entonnoirs chauffés à la vapeur.

On fait bien d'agiter la solution filtrée pendant la cristallisation, afin d'obtenir une pâte de cristaux ne contenant pas d'eaux-mères. La cristallisation est généralement terminée au bout de vingt-quatre heures. Après ce temps, on filtre du sulfate, que l'on purifie encore en le recristallisant une seconde fois de l'acide sulfurique dilué. Pour obtenir la base, on introduit le sulfate en pâte dans de l'ammoniaque con-

centrée et l'on chauffe au bain-marie en agitant fréquemment. Puis on filtre, on lave à l'eau chaude et l'on sèche la triazine sur des plaques poreuses.

Pour avoir la base complètement pure, on la dissout dans l'alcool ordinaire; on décolore, autant que possible, la solution avec du noir animal et on évapore l'alcool de moitié. La base, alors, se sépare en cristaux mal formés. En répétant deux fois ce traitement, le point de fusion est constant à 223° . Cette triazine, comme toutes les autres, se décompose en fondant.

La purification réussit aussi bien avec la benzine. La triazine, à l'état pur, est une poudre légèrement jaunâtre. Même au microscope, il est impossible de distinguer la forme des cristaux, si toutefois ce sont des cristaux. Tous les essais pour obtenir la base à l'état nettement cristallin furent vains. Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'acétone, la benzine, le toluène et le xylène, difficilement dans le chloroforme, et insoluble dans la ligroïne. Les solutions brunissent vite à l'air.

Les résultats d'analyses sont les suivants :

I. 0,1635 gr. de substance donnèrent $27,2^{\circ}/m^3$ d'azote, à la température de 18° et sous la pression barométrique de $749,2^{mm}$;

II. 0,1132 gr. de substance ont fourni 0,0561 gr. d'eau et 0,3149 gr. d'acide carbonique.

Trouvé :	Calculé pour $C_{19} H_{16} N_4$:
$N = 18,93\%$	$18,67\%$
$C = 75,89\%$	$76,00\%$
$H = 5,54\%$	$5,33\%$

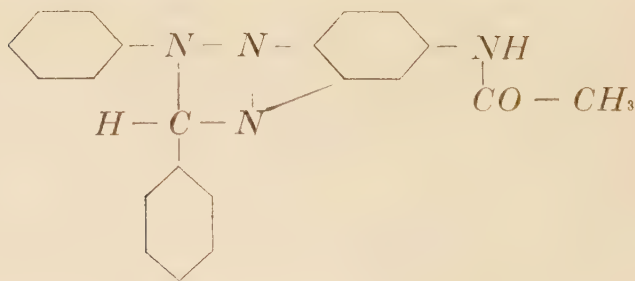
Nous avons vu plus haut comment on prépare le sulfate de la base. Pour l'avoir à l'état chimiquement pur, on ne peut pas le recristalliser de l'acide sulfurique dilué, car il

est impossible d'obtenir le corps blanc de cette façon, et les cristaux contiennent toujours des eaux-mères. On dissout donc le sulfate dans l'alcool dilué, puis on ajoute de l'alcool absolu. Le sel se sépare ainsi à l'état parfaitement pur. Un dosage de soufre de la substance séchée dans l'exsiccateur à vide, fut fait en dissolvant le sulfate à chaud dans de l'eau distillée acidulée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour éviter la dissociation du sel. Le soufre fut précipité à l'état de sulfate de barium.

0,5718 gr. de substance fournirent 0,344 gr. de sulfate de baryum.

Trouvé :	Calculé pour $C_{19} H_{16} N_4 \cdot H_2 SO_4$:
$S = 8,25 \%$	8,04 %

Dérivé acétylé de l'az-phényl-ald-phényl-p-amidobenzotriazine



On chauffe, au réfrigérant à reflux, 6 gr. de base pure, que l'on a dissouts dans 20 gr. d'acide acétique glacial. Pour hâter l'acétylation, il est bon d'ajouter 2 gr. d'anhydride acétique. Lorsqu'une petite partie de cette solution, versée dans l'eau et traitée par le nitrite de sodium, ne donne plus de coloration rouge avec une solution alcaline de sel R, on peut être certain que la réaction est terminée. On verse

alors le tout dans l'eau froide et la base acétylée se sépare en flocons blancs. Afin de détruire l'anhydride acétique qui pourrait ne pas être entré en réaction, on laisse reposer pendant quelques heures ou, mieux encore, on fait bouillir la solution avec le précipité en ajoutant quelques gouttes d'alcool. On filtre et l'on recristallise le précipité, souvent un peu goudronneux, de la manière suivante : on dissout la substance dans aussi peu d'alcool que possible, on fait bouillir une ou deux fois avec du noir animal, et, après refroidissement, on ajoute de l'eau goutte à goutte, jusqu'à ce que le trouble formé par cette addition ne disparaisse plus qu'avec peine. Cette solution est ensuite abandonnée à elle-même dans un endroit où l'alcool puisse s'évaporer lentement et à froid. Ce dernier point est très important.

Après de nombreux essais, cette méthode m'a paru être la meilleure pour obtenir cette base acétylée dans un état quelque peu cristallin.

A l'état sec, ce corps représente une poudre blanche très soluble dans l'alcool et l'acide acétique glacial. Elle est moins soluble dans l'acétone, la benzine et le chloroforme, et insoluble dans la ligroïne.

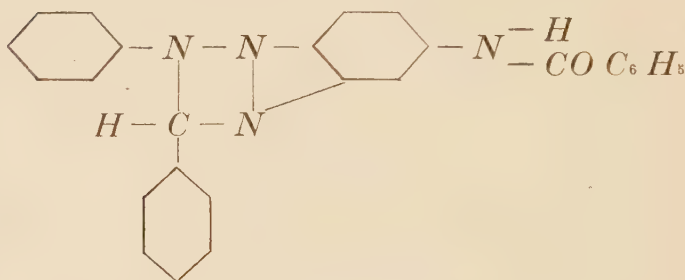
Cette triazine commence à charbonner vers 188° et fond complètement à 216° .

Un dosage d'azote a donné les résultats suivants :

0,235 gr. de substance fournirent $34,4 \text{ c/m}^3$ d'azote humide à 18° , et $746,2 \text{ m/m}$ de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{21} H_{18} N_4 O$
$N = 16,60 \%$	$16,37 \%$

Dérivé benzoylé
de l'az-phényl-ald-phényl-p-amidobenzotriazine



Pour la préparation de ce corps, la méthode de Schotten-Baumann m'a paru la meilleure : 6 gr. de base pure, finement pulvérisée, sont introduits dans 100 gr. d'eau contenant $20^{\circ}/m^3$ de soude caustique normale. On agite énergiquement ce mélange en y ajoutant lentement 3 gr. de chlorure de benzoyle. On laisse reposer un instant pour terminer la réaction, après quoi on porte à l'ébullition la solution légèrement acidulée, afin d'éliminer avec les vapeurs d'eau, les traces d'acide benzoïque qui auraient pu se former. Lorsque l'odeur de cet acide facilement reconnaissable a disparu, on filtre de la base benzoylée et on lave à l'eau chaude. Après avoir recristallisé ce corps deux ou trois fois de l'alcool, on l'obtient blanc et absolument pur. C'est une poudre blanche soluble dans l'alcool et l'acide acétique, insoluble dans le toluène, l'acétone et la ligroïne. Elle commence à se décomposer à 208° , en noircissant, et fond complètement à 221° .

L'analyse élémentaire m'a donné les résultats suivants :

I. 0,2285 gr. de substance ont fourni, à 19° et $747,4^{\circ}/m$ de pression, $28,3^{\circ}/m^3$ d'azote humide.

II. 0,2345 gr. ont fourni 0,6647 gr. d'acide carbonique, et 0,1016 gr. d'eau.

Trouvé :	Calculé pour $C_{26} H_{20} N_4 O$
$N = 13,99 \%$	13,86 %
$C = 77,32 \gg$	77,22 »
$H = 4,85 \gg$	4,95 »

L'az-phényl-ald-phényl-p-amidobenzotriazine étant une base très forte et donnant des sels très stables, il était à prévoir qu'elle se laisserait diazoter. Il est même possible d'obtenir le chlorhydrate diazoïque à l'état solide et cristallin. Pour cela il suffit de travailler de la manière suivante : on dissout 9 gr. de la base bien purifiée, dans 9 gr. d'acide chlorhydrique concentré que l'on a dilués avec 40 gr. d'eau. Afin de hâter la dissolution, il est bon de chauffer un peu au bain-marie. Puis on laisse refroidir et l'on ajoute, en agitant bien, une solution de 2,1 gr. de nitrite de sodium dans aussi peu d'eau que possible. Le sel diazoïque se précipite bientôt sous forme d'huile brune qui s'attache aux parois et au fond du ballon. Afin d'augmenter le rendement, on ajoute un peu d'une solution saturée de sel marin, dans laquelle le sel diazoïque est difficilement soluble. Au bout de quelque temps, l'huile cristallise et il est possible de filtrer du nouveau corps, que l'on sèche ensuite sur des assiettes poreuses. Il faut avoir soin de ne pas trop gratter avec la spatule, car une explosion pourrait se produire, ainsi que cela s'observe souvent avec les sels diazoïques secs. D'après les proportions indiquées plus haut, on peut obtenir jusqu'à 6,6 gr. de diazo à l'état sec, ce qui correspond à un rendement de 63 %. Lorsque l'on chauffe ce corps

sur la spatule, il détone subitement. comme le diazo sec de l'acide sulfanilique.

Ce nouveau sel diazoïque se copule très bien avec les phénols et les amines. On obtient un rouge très vif sur tissus en trempant, dans une solution aqueuse du diazo. un échantillon préparé en β -naphtolate de sodium.

J'ai préparé, à l'état pur, les corps azoïques formés avec le β -naphtol et la résorcine :

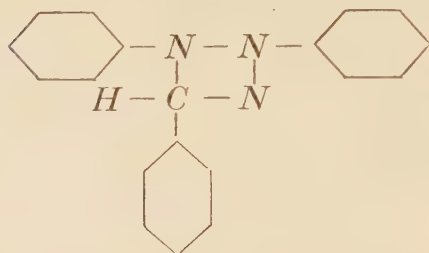
I. Copulation avec le β -naphtol

On dissout 6 gr. de la base dans 6 gr. d'acide chlorhydrique concentré, que l'on a dilués avec 200 gr. d'eau. Puis on diazote en faisant tomber goutte à goutte, dans cette solution, 20 c/m^3 de nitrite de sodium (70 gr. au litre). Il n'est pas nécessaire de refroidir avec de la glace, la base se diazotant mieux à une température voisine de 20°. On a préparé, préalablement, une solution de 2,9 gr. de β -naphtol dans 40 c/m^3 de soude caustique normale et 50 gr. d'eau. On y verse la solution de la base diazotée, en ayant soin de refroidir avec quelques morceaux de glace. Lorsque tout est introduit, on ajoute de l'acétate de sodium, jusqu'à ce que la copulation soit terminée. On laisse reposer un instant et l'on filtre du colorant, que l'on lave ensuite à l'eau chaude. Le corps, une fois séché, est très peu soluble dans tous les dissolvants. On arrive cependant à le recristalliser de l'alcool en évaporant celui-ci presque à sec, les solubilités à chaud et à froid ne différant pas beaucoup l'une de l'autre.

0,1812 gr. donnèrent 24,6 c/m^3 d'azote humide, à 20° et à la pression de 749,2 m/m , ce qui correspond à $N = 15,30 \%$.

La théorie exige pour :

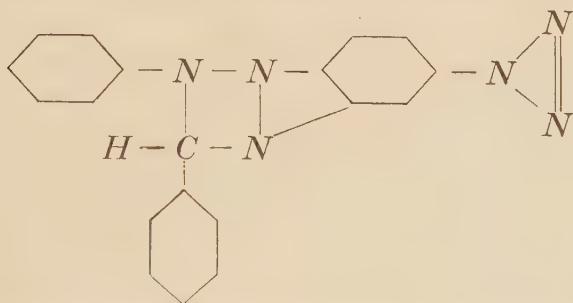
Az-phényl-ald-phénylbenzotriazine



On introduit le chlorhydrate solide du diazo dans 20 fois son poids d'alcool absolu, rectifié sur du sulfate de cuivre deshydraté. Puis on fait bouillir au réfrigérant à reflux jusqu'à solution complète du chlorhydrate. L'odeur d'aldéhyde et le dégagement d'azote indiquent la décomposition du diazo. On chauffe un instant sans réfrigérant, afin d'éliminer la plus grande partie de l'aldéhyde et l'on verse dans l'eau. Le corps précipité est d'aspect brunâtre; on le filtre et on le sèche sur des plaques poreuses. Il m'a été impossible de le purifier ou de le cristalliser. Cette triazine ayant des propriétés basiques, de même que le produit de condensation de l'aniline-azo- β -naphtylamine avec la benzaldéhyde, elle fut dissoute dans de l'acide chlorhydrique alcoolique. La solution, abandonnée à elle-même, déposa des cristaux assez bien formés du chlorhydrate de la triazine mère.

Il me fut malheureusement impossible d'obtenir ce corps à l'état pur, et les analyses ne concordèrent pas d'une façon satisfaisante.

Diazoïmide
de l'az-phényl-ald-phényl-p-amidobenzotriazine



On dissout 3 gr. de base pure dans 3 gr. d'acide chlorhydrique et 40 gr. d'eau, puis on diazote avec 10 ^c/_{m³} de nitrite de sodium (70 gr. au litre). La solution est ensuite fortement refroidie ; on y ajoute alors lentement et en agitant 1,6 gr. de brome dissouts dans 1,5 gr. de bromure de potassium et 5 gr. d'eau. Le perbromure se précipite comme masse goudronneuse. Après l'avoir filtré et lavé, on l'introduit dans une solution concentrée d'ammoniaque refroidie avec de la glace. L'azimide se forme immédiatement. C'est un corps grisâtre qui, après avoir été traité par le noir animal et recristallisé trois fois de l'alcool, devient blanc et fond en se décomposant vers 197°.

Les quantités de corps pur obtenues étant très petites, grâce à un rendement des plus mauvais dû aux nombreuses recristallisations, il ne fut pas possible de l'analyser.

Lorsque l'on traite par l'acide sulfurique fumant le produit de condensation de la chrysoïdine avec la benzaldéhyde de façon à pouvoir sulfoner deux ou trois fois chaque molécule, on obtient un acide ou plutôt un mélange de plusieurs acides sulfoconjugués, dont les sels jouissent de la propriété

très intéressante d'être fortement sucrés. L'intensité de ce goût rappelle celui de la saccharine. Cet acide, dont le sel de sodium arrivera peut-être à trouver son emploi comme succédané du sucre a été breveté. et est fabriqué en ce moment, à la « Actiengesellschaft für Anilinfabrication » de Berlin. En dehors de son goût sucré, ce corps possède une autre propriété très intéressante : de même que la base primitive, il contient un groupe amido diazotable. Les sels diazoïques se copulent aussi aisément que ceux de la base non sulfonée, et les colorants azoïques ainsi obtenus sont solubles dans l'eau, grâce aux groupes sulfo contenus dans la molécule. Ces matières colorantes sont en outre d'une solidité remarquable à la lumière. C'est ainsi que le dérivé obtenu par copulation du sel diazoïque du sucre avec l'acide salicylique a trouvé un certain emploi comme matière colorante jaune pour la teinture et l'impression de la laine et du coton.

Pour préparer ce colorant, on peut se servir de la recette suivante :

On dissout 15 gr. du sucre dans 100 gr. d'eau et 2,5 gr. de soude caustique. A cette solution on ajoute 20^c/_{m³} de nitrite de sodium normal. Puis on diazote lentement en faisant tomber goutte à goutte, 10 gr. d'acide chlorhydrique dilués avec 50 gr. d'eau. On copule alors avec une solution alcaline de 2,8 gr. d'acide salicylique dans 30 gr. d'eau et 5 gr. de soude caustique. Lorsque la réaction est terminée, on acidule et l'on filtre. Ce colorant est une poudre jaune impossible à cristalliser, composée, de même que le sucre, d'un mélange de corps azoïques ou de base bi- et trisulfonés.

Le sucre, tel que je l'ai reçu de la fabrique, est une poudre brunâtre très légère. Dès qu'il s'en répand des traces dans l'air, on en remarque le goût sucré d'une façon très prononcée. Comme impuretés, il contient un peu de sel de

cuisine et de petites quantités d'un carbonate insoluble dans l'eau.

Analyse du sucre

On traite une certaine quantité de la substance par l'eau distillée à chaud; le sucre s'y dissout presque totalement. La solution, qui est brune et se colore très vite à l'air, est décolorée autant que possible avec du noir animal, puis filtrée deux fois afin d'éviter d'avoir du charbon en suspension dans le liquide, ce qui amènerait des erreurs d'analyse. Puis on fait bouillir et l'on précipite les acides sulfoconjugués à chaud avec de l'acide chlorhydrique faiblement dilué. De cette manière, le corps se précipite à l'état finement cristallin, il est plus facile à filtrer et à laver. Il faut répéter plusieurs fois le lavage du précipité à l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'il ne contienne plus d'acide chlorhydrique. Pour sécher le corps, il est bon de le laver à l'alcool, puis à l'éther, et de le chauffer ensuite à 110° , autrement l'eau se dégagerait trop lentement et l'on risquerait de voir le corps s'altérer à l'air. Après avoir ainsi séché ce corps, il est de toute nécessité de le conserver dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré. C'est un des corps les plus hygroscopiques, dont le poids augmente sensiblement pendant la durée d'une pesée si l'on n'a soin de le tenir en vase fermé. Il vaut même mieux sécher à 110° , avant chaque analyse, la substance que l'on veut peser.

Les acides libres du sucre sont presque insolubles dans l'eau, ce qui explique qu'en les goûtant on s'aperçoit à peine de leurs propriétés sucrées.

Dosage du soufre

On chauffe, dans un creuset d'argent, $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ gr. de substance avec 3-4 gr. de potasse pure et quelques gouttes

d'eau jusqu'à dissolution complète. On ajoute ensuite du nitrate de potassium par petites portions, jusqu'à oxydation de toute la masse, ce que l'on reconnaît à la coloration jaune clair qu'elle prend alors. L'opération demande environ une heure et est très délicate, à cause des boursouffures qui ne peuvent être évitées. On subit souvent des pertes et il faut surtout faire en sorte que l'oxydation ne se produise pas tout à coup et dans toute la masse, car dans ce cas des explosions dangereuses sont à craindre. Malgré toutes les difficultés de cette analyse, elle m'a paru être la meilleure pour doser le soufre, car l'oxydation avec l'acide nitrique fumant d'un corps aussi difficilement décomposable n'a pu donner des résultats concordants.

Après refroidissement, on dissout la masse dans l'eau distillée, et la solution est ensuite acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Puis on précipite au bouillon l'acide sulfurique, au moyen du chlorure de baryum. Le sulfate de baryum est traité comme de coutume.

I. 0,326 gr. de substance donnèrent 0,351 gr. de sulfate de baryum.

II. 0.202 gr. donnèrent 0,230 gr. de sulfate.

Trouvé :

I. 14,8 % S

II. 15,64 % S

Vu l'hétérogénéité de la substance, ces résultats concordent d'une façon satisfaisante.

Considérons les contenances en soufre des différents acides sulfoconjugués de la base du sucre :

Poids moléculaire : Contenance en soufre :

Monosulfo .	379,33	8,43 %
Bisulfo . . .	459,19	13,93 »
Trisulfo . . .	539,05	17,79 »

On voit donc que le sucre se compose d'un mélange d'acides bi- et trisulfonés. Nous en aurons d'autres preuves.

Dosage de l'acidité

I. 0,4495 gr. d'acide libre du sucre furent dissouts dans 10 $^{\circ}/m^3$ de soude caustique correspondant à 10,1214 $^{\circ}/m^3$ d'acide sulfurique normal. La solution fut diluée afin que la couleur brune ne cachât pas le changement de couleur de l'indicateur. L'excès d'alcali fut retitré avec 7,5 $^{\circ}/m^3$ d'acide oxalique, dont 10 $^{\circ}/m^3$ correspondent à 10,654 $^{\circ}/m^3$ d'acide sulfurique normal, et, par conséquent, 7,5 $^{\circ}/m^3$ correspondent à 7,99 $^{\circ}/m^3$.

L'acidité des groupes sulfo de l'acide du sucre est donc égale à celle de $10,12 - 7,99 = 2,13$ $^{\circ}/m^3$ d'acide sulfurique normal, et la contenance en soufre est donc :

$$S = \frac{0,032 \cdot 2,13 \cdot 100}{0,4495} = 15,16 \%$$

II. 0,278 gr. de substance furent traités de même, et il fallut 8,3 $^{\circ}/m^3$ d'acide oxalique pour retirer l'excès d'alcali.

$$\text{Cela fait : } S = 14,73 \%$$

III. 0,7575 gr. de substance demandèrent 6,15 $^{\circ}/m^3$ pour la retitration de l'alcali.

$$\text{Cela correspond à } S = 15,08 \%$$

Ces trois chiffres concordent avec les contenance en soufre trouvées plus haut par analyse gravimétrique du sucre.

Dosage d'azote

I. 0,220 gr. de substance donnèrent 19,5 $^{\circ}/m^3$ d'azote humide, à la température de 20° et la pression de 745 m/m .

II. 0,2235 gr. fournirent 22,1 $^{\circ}/m^3$ d'azote, à 24° et sous 749,5 m/m de pression.

Trouvé :

- I $N = 10,92 \text{ ‰}$
 II $N = 10,90 \text{ ‰}$

En considérant les contenances en azote des différents acides sulfoconjugués de la base, on arrive aux mêmes résultats que ceux trouvés plus haut :

Le monosulfo contient	14,73 ‰ d'azote
Le bisulfo . . . »	12,17 » »
Le trisulfo . . »	10,37 » »

On voit donc encore ici que le sucre se compose d'un mélange de bi- et de trisulfo.

Titration du groupe amido

Les colorants azoïques dérivés du sucre ayant acquis une certaine importance, j'ai déterminé par titration, la quantité d'acide nitreux ou de nitrite de sodium nécessaire à la diazotation.

I. 1,3365 gr. d'acide libre du sucre sont dissouts à chaud dans 10 c/m^3 de soude caustique normale. A cette solution on ajoute ensuite 40 c/m^3 de nitrite de sodium, dont le litre contient 6,9 gr., puis lentement et en ayant soin de bien agiter, 20 c/m^3 d'acide chlorhydrique normal. On laisse reposer un instant pour bien terminer la diazotation, après quoi l'on titre en retour l'excès de nitrite avec une solution de benzidine dixième-normale contenant 9,38 gr. de benzidine à 98 ‰ au litre. La fin de la réaction est indiquée au moyen du papier à l'iodure de potassium amidonné, qui ne bleuit plus aussitôt que la solution ne contient plus d'acide nitreux. Dans ce cas, j'ai employé 11,5 c/m^3 de benzidine. 28,5 c/m^3 de nitrite ont donc été employés pour la diazotation du sucre.

Pour 100 gr. de sucre, ce serait donc 2132 c/m^3 , ou 14,7 gr. de nitrite de sodium chimiquement pur.

II. 0,996 gr. de substance furent diazotés avec $30\text{ }^{\text{c/m}^3}$ de nitrite, et $8,5\text{ }^{\text{c/m}^3}$ de benzidine furent employés pour titrer en retour. Donc, $21,5\text{ }^{\text{c/m}^3}$ de nitrite ont été pris par le sucre.

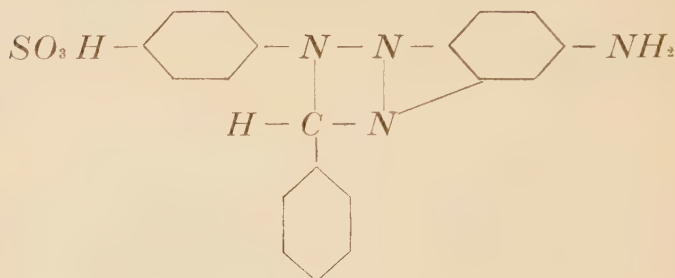
100 gr. en prendraient par conséquent $2159\text{ }^{\text{c/m}^3}$ ou 14,9 gr. de nitrite de sodium pur.

Il était intéressant de voir si le goût sucré du corps que nous étudions était dû à la présence du groupe amido dans la molécule. Il n'en est rien. En remplaçant ce groupe par un atome d'iode, on obtient un corps sucré également.

On dissout 10 gr. d'acide libre dans une solution de 7,8 gr. de soude caustique pure. Puis on ajoute 1,5 gr. de nitrite de sodium dissouts dans l'eau, et enfin, 10,3 gr. d'acide chlorhydrique concentré, dilué avec trois fois son poids d'eau. A la solution diazotée on ajoute 3,6 gr. d'iodure de potassium et l'on chauffe le tout au bain-marie, jusqu'à ce que le dégagement d'azote ait cessé. Il se sépare un corps jaune, goudronneux, au goût sucré. Nous sommes encore ici en présence d'un mélange, et tous les essais pour amener une séparation furent vains, de même que pour le sucre.

Il n'est pas nécessaire d'introduire deux ou trois groupes sulfo dans la base du sucre pour lui donner des propriétés sucrées. Trois bases monosulfonées ont été préparées à l'état pur ; les trois sont sucrées. Une autre, faite dans l'éprouvette, ne nous a pas paru sucrée, mais plutôt amère. Ces trois nouvelles triazines isomères, dont nous allons décrire la préparation, sont les produits de condensation des chrysoidines sulfonées dans le noyau de l'aniline avec la benzaldéhyde.

Az-p-sulfophényl-ald-phényl-p-amidobenzotriazine



Pour préparer la chrysoïdine sulfonée en para, il y a deux méthodes :

1° Celle de Witt, qui consiste à chauffer la chrysoïdine avec de l'acide sulfurique concentré.

2° Celle de Gries, consistant à diazoter l'acide para-sulfanilique et à le copuler avec la métaphénylènediamine.

Cette dernière méthode étant la plus commode, on travaille de la manière suivante : on dissout 23,1 gr. de sulfanilate de soude pur dans à peu près 200 gr. d'eau, on y ajoute 100^{c/m³} d'une solution normale de nitrite de soude, et l'on fait tomber goutte à goutte, dans ce mélange, 20 gr. d'acide chlorhydrique pur, dilués avec 50 gr. d'eau. On peut aussi faire couler lentement le mélange d'acide et de sulfanilate dans le nitrite de sodium. Après quelque temps, on ajoute cette solution à 10,8 gr. de méta-phénylènediamine dissouts dans 100 gr. d'eau et 20 gr. d'acide chlorhydrique concentré. On achève la copulation en ajoutant un excès d'acétate de sodium en présence de glace. Puis on filtre du colorant qui, après quelques lavages à l'eau, est assez pur pour la condensation en triazine. Si la copulation ne s'était pas bien effectuée, on cristalliserait le sel de potassium du corps azoïque, que l'on obtiendrait de cette façon, à l'état

chimiquement pur. Mais, dans la plupart des cas, cela est inutile.

Pour la condensation on prend, dans ce cas, l'acide chlorhydrique concentré comme dissolvant. La para-sulfochrysoïdine étant facilement soluble dans cet acide, qui est un condensant par excellence, cette méthode nous a donné de très bons résultats.

On dissout à chaud, dans aussi peu d'acide chlorhydrique concentré que possible 2,9 gr. de para-sulfochrysoïdine et, après avoir ajouté un peu plus d'un gramme de benzaldéhyde pure, on chauffe au bain-marie jusqu'à décoloration de la solution. La triazine se précipite en petits cristaux jaunâtres que l'on filtre et que l'on lave à l'eau. Ce corps est sucré, mais très peu, vu son insolubilité presque complète. Ses sels, par contre, sont aussi sucrés que la base polysulfonée. Pour avoir ce dérivé monosulfonique à l'état suffisamment pur pour l'analyse, il n'y a qu'une manière d'opérer que voici: On le recristallise de l'eau, toutefois comme il est presque insoluble on est obligé de préparer le sel de soude ou d'ammoniaque en dissolvant l'acide dans ces bases en petit excès. On décolore ensuite presque complètement la solution avec du noir animal, on filtre et à la solution bouillante on ajoute de l'acide acétique en excès. Si l'on a eu soin de diluer suffisamment, l'acide ne se précipite pas immédiatement, mais cristallise au bout de quelque temps en aiguilles assez bien formées. Il est malheureusement impossible d'obtenir des cristaux incolores, ils brunissent toujours un peu. Si à la solution alcaline on ajoutait trop d'acide acétique ou un acide plus fort en excès, on n'obtiendrait pas de précipité, car alors il se formerait des sels solubles, entre le groupe amido et l'acide employé. On est donc obligé de neutraliser aussi exactement que possible. Il est à remarquer que les parties du corps, qui cristallisent en dernier lieu et

à la plus basse température, sont plus pures et plus blanches : ce sont celles qu'il faut prendre pour l'analyse.

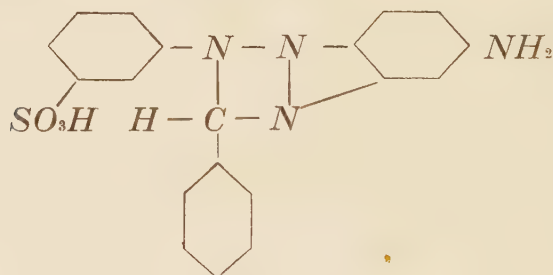
L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

I. 0,1553 gr. de substance fournirent 0,3410 gr. d'acide carbonique et 0,0627 gr. d'eau.

II. 0,206 gr. ont donné 26,8 c/m^3 d'azote à 16° et sous la pression de 753,8 m/m .

Trouvé :	Calculé pour $C_{19} H_{16} N_4 SO_3$
$C = 59,8 \%$	60,00 %
$H = 4,52 \gg$	4,21 $\gg$
$N = 15,05 \gg$	14,73 $\gg$

Az-m-sulfophényl-ald-phényl-p-amidobenzotriazine



Ce composé, en tous points analogue au dérivé para, se prépare de la façon suivante :

On diazote 20,4 gr. de méta-sulfanilate de sodium du commerce à 95,4 % avec 30 gr. d'acide chlorhydrique et 100 c/m^3 d'une solution normale de nitrite de soude comme il a été indiqué plus haut. On copule avec la méta-phénylène-diamine et l'on isole le corps azoïque comme il a été dit pour la préparation du dérivé para.

Pour la condensation en triazine la méthode suivante est la meilleure : on dissout 2,9 gr. de méta-sulfochrysoïdine

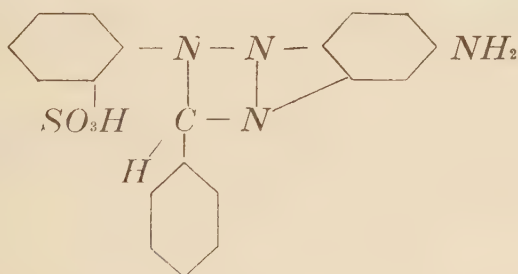
dans 20 gr. d'alcool méthylique en présence d'un gr. d'acide chlorhydrique. Après avoir ajouté 1,1 gr. de benzaldéhyde pure on fait bouillir la solution au réfrigérant à reflux jusqu'à disparition de la couleur rouge du colorant. On verse ensuite dans l'eau et l'on décolore autant que possible avec du noir animal. La solution filtrée est ensuite neutralisée exactement et précipite l'acide libre de la triazine. On le redissout dans de l'alcali très dilué après l'avoir fait bouillir avec de l'alcool qui enlève les goudrons. On cristallise le corps de même que le dérivé para en neutralisant la solution bouillante à l'acide acétique. Ce dérivé est plus difficile à obtenir pur que les isomères ortho et para.

Un dosage d'azote a donné le résultat suivant :

0,1933 gr. de substance ont fourni 25,5 $\frac{c}{m^3}$ d'azote à la température de 18° et sous la pression de 746,6 $\frac{m}{m}$.

Trouvé :	Calculé pour $C_{19} H_{16} N_4 SO_3$
$N = 14,96 \%$	14,73 $\%$

Az-o-sulfophényl-ald-phényl-p-amidobenzotriazine



Ce corps se prépare identiquement comme le dérivé méta en partant de 17,3 gr. d'acide ortho-sulfanilique que l'on diazote avec 20 gr. d'acide chlorhydrique et 7 gr. de nitrite de sodium. Toutes les autres proportions restent les mêmes.

La purification de la triazine se fait aussi comme pour les autres dérivés. Dans ce cas elle est toutefois un peu plus facile.

Le dosage d'azote a donné le résultat suivant :

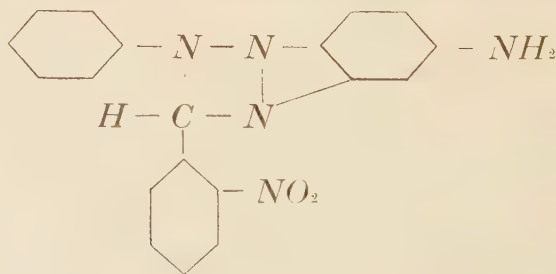
0,1895 gr. de substance ont donné 25,3 $\frac{c}{m^3}$ d'azote humide à 21° et 742,2 $\frac{m}{m}$ de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{19} H_{16} N_4 SO_3$
$N = 14,84 \%$	14,73 $\%$

Ces trois acides monosulfoniques sont en tous points analogues et ne se distinguent en rien d'une façon remarquable. Ils sont fortement sucrés les trois à l'état de sels basiques. Ce sont des corps capables de former des sels très solubles aussi bien avec les acides qu'avec les bases. Les acides libres sont insolubles dans l'alcool et dans l'eau froide. L'eau bouillante ne les dissout que très peu.

J'ai fait un essai dans l'éprouvette afin de préparer un autre acide sulfonique contenant le groupe sulfo dans le noyau de la benzaldéhyde. Pour cela on fait bouillir en solution d'alcool méthylique un mélange de chrysoïdine et de méta-sulfobenzaldéhyde en présence d'un peu d'acide chlorhydrique. La solution neutralisée fût goûtée mais ne révéla pas de goût sucré, elle nous parut plutôt amère.

Az-phényl-ald-o-nitrophényl-p-amidobenzotriazine



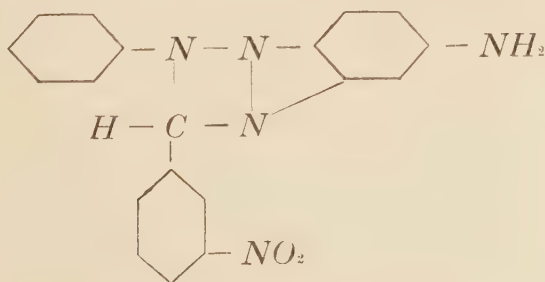
On dissout 24,9 gr. de chlorhydrate de chrysoïdine du commerce dans 200 gr. d'alcool méthylique. Après avoir ajouté 50 gr. d'acide chlorhydrique et 15,1 gr. d'orthonitrobenzaldéhyde, on fait bouillir au bain-marie avec réfrigérant à reflux jusqu'à ce que le rouge vif de la chrysoïdine ait fait place à un brun sale. Puis on décolore en partie la solution avec du noir animal, tout en évaporant l'alcool d'un tiers à peu près. Puis on filtre et l'on verse dans l'eau. La solution aqueuse est neutralisée à l'ammoniaque et extraite avec beaucoup d'éther. Il faut décanner très vite la solution éthérique car la triazine commence immédiatement à cristalliser et l'on obtient ainsi des cristaux rouges souvent très bien développés. En recristallisant le corps trois fois de l'alcool ordinaire bouillant, on l'obtient à l'état pur en tablettes jaunes, bien formées, solubles dans presque tous les dissolvants à l'exception de la ligroïne. Cette triazine fond entre 118° et 119° en se décomposant.

Un dosage d'azote donna le résultat suivant :

0,1639 gr. de substance ont fourni 29,2 $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}$ d'azote à 18°, et 750,4 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{19} H_{18} N_5 O_2$
$N = 20,31 \%$	20,29 %

Az-phényl-ald-m-nitrophényl-p-amidobenzotriazine



La préparation se fait d'après les mêmes proportions que pour l'isomère décrit. Il est bon, toutefois, de prendre un peu plus d'alcool méthylique, soit environ 250-300 gr. au lieu de 200, car le chlorhydrate de la triazine étant difficilement soluble, il arrive souvent qu'il se précipite en une pâte de cristaux qui empêche la fin de la réaction, en ne permettant pas aux composants de se mélanger intimement. Lorsque la condensation est terminée, ce que l'on reconnaît facilement au changement de couleur, on verse le tout dans l'eau, et l'on fait bouillir avec du noir animal la solution, qui de brun sale qu'elle était devient alors d'un beau jaune clair. On neutralise à froid avec de l'ammoniaque et l'on filtre la triazine précipitée. En laissant refroidir la solution d'alcool méthylique, le chlorhydrate de la triazine cristallise. C'est une manière d'isoler celle-ci; toutefois, elle est moins bonne que la précédente, car il reste toujours beaucoup de chlorhydrate dans les eaux-mères. La triazine précipitée est séchée sur des assiettes poreuses. Recristallisée à plusieurs reprises de l'alcool, elle devient pure et fond en se décomposant entre 204 et 205°. Ce sont des cristaux jaunes, solubles dans l'alcool, l'acétone, la benzine et le toluène. Il y a toujours une légère décomposition lorsque l'on essaie de recristalliser ce corps du toluène, à cause de la température d'ébullition assez élevée de ce dissolvant.

Il y a une remarque importante à faire ici. Presque toutes les triazines étudiées dans ce travail se décomposent en fondant et le point de fusion, ainsi que le point de décomposition, varient souvent de plus de 20 degrés, suivant la manière de chauffer l'appareil dans lequel on observe le point de fusion. Les triazines fondent à une température plus élevée lorsque l'on chauffe fort et vite. Pour se rendre un compte exact de la pureté croissante des corps après chaque recristallisation, il faut toujours chauffer l'appareil de la même

manière, avec pleine flamme par exemple, jusqu'à 180°, et, à partir de là, laisser monter lentement la température.

Les analyses de la méta-nitrotriazine donnèrent les résultats suivants :

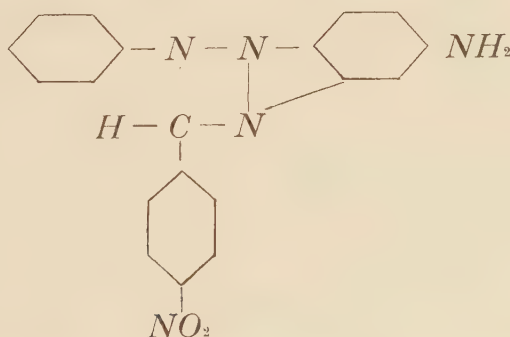
I. 0,2642 gr. de substance ont fourni 0,6440 gr. d'acide carbonique et 0,1082 gr. d'eau.

II. 0,1149 gr. ont donné 20,7^{c/m³} d'azote, à 18° et 751,6^{m/m} de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{19} H_{15} N_5 O_2$:
$C = 66,49 \%$	66,09 %
$H = 4,58 \gg$	4,35 »
$N = 20,57 \gg$	20,29 »

Il est à remarquer que toutes les triazines comburent très mal. Pour obtenir des résultats concordants, on est obligé de mélanger la substance avec une grande quantité de chromate de plomb, à laquelle on a ajouté un peu de bichromate de potassium.

Az-phényl-ald-p-nitrophényl-p-amidobenzotriazine



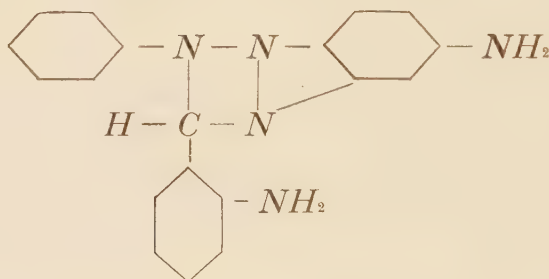
Ce corps se prépare exactement d'après les mêmes proportions que le dérivé ortho. On l'isole comme l'isomère méta. Après trois cristallisations de l'alcool, le corps est pur

et fond, en se décomposant, vers 211°. Il représente de jolis cristaux rouges solubles dans tous les dissolvants, toutefois beaucoup moins que le dérivé ortho.

0,1435 gr. de substance donnèrent 25,8 c/m³ d'azote à 17° et 745,5 m/m de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{19} H_{15} N_5 O_2$:
$N = 20,46 \%$	20,29 %

Az-phényl-ald-o-amidophényl-p-amidobenzotriazine



On dissout 13,8 gr. de triazine nitrée dans 50 gr. d'eau et 5 gr. d'acide chlorhydrique pur. Cette solution chaude est ensuite versée dans 32 gr. d'acide pur, dans lequel on vient de jeter 14,4 gr. d'étain granulé. La réduction commence instantanément et, au début, il est souvent nécessaire de refroidir le vase sous la pompe. Vers la fin de la réaction, lorsque la solution commence à se décolorer, on fait bouillir sur la flamme, jusqu'à dissolution complète de l'étain. Puis on verse le tout dans l'eau. On peut isoler la triazine en précipitant l'étain comme sulfure, mais, à mon avis, il est préférable de travailler ainsi : on ajoute de la glace à la solution contenant le chlorhydrate de la diamine et le chlorure d'étain, et, en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 10° environ, on neutralise avec de la soude

caustique concentrée en excès. L'oxyde d'étain se redissout en majeure partie. On filtre ensuite la diamine libre et on l'étend sur des plaques poreuses. Lorsqu'elle est complètement sèche, on la pulvérise et on la fait bouillir, à quatre reprises, avec de l'alcool. Le résidu est composé d'oxyde d'étain. Les solutions alcooliques sont réunies, évaporées et la diamine cristallise lorsque la concentration nécessaire a été atteinte. Il est bon, avant de laisser cristalliser la triazine, de décolorer un peu la solution avec du noir animal. Après trois ou quatre recristallisations de l'alcool, le corps est suffisamment pur pour l'analyse sans être, toutefois, complètement blanc. Je n'ai pas réussi à le décolorer entièrement, car il se forme toujours à l'air un produit d'oxydation violacé.

Cette diamine est soluble dans l'acétone, l'alcool et l'acide acétique. Elle est presque insoluble dans la ligroïne, la benzine et le chloroforme.

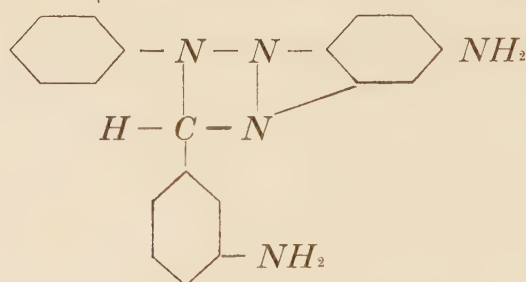
A 200° elle commence à se décomposer et fond complètement à 204°. La solution alcoolique devient très vite brune à l'air.

Le dosage d'azote a donné le résultat suivant :

0,1580 gr. de substance ont fourni 31,4 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ d'azote à 20° et à la pression de 752 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Trouvé :	Calculé pour $C_{19} H_{17} N_5$:
$N = 22,49 \%$	22,22 $\%$

Az-phényl-ald-m-amidophényl-p-amidobenzotriazine



Cette diamine se prépare comme le dérivé qui vient d'être décrit. Après trois recristallisations de l'alcool, elle est pure et fond alors à 187° . La décomposition commence déjà à 170° . Les propriétés sont les mêmes que celles de l'orthodiamine.

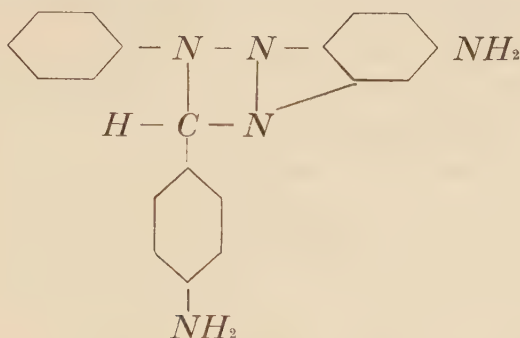
Les analyses élémentaires nous ont donné les résultats suivants :

I. 0,1853 gr. de substance ont fourni 0,4941 gr. d'acide carbonique et 0,0934 gr. d'eau.

II. 0,1620 gr. ont donné $32,2 \text{ c/m}^3$ d'azote à 19° , et $748,6 \text{ m/m}$ de pression barométrique.

Trouvé :	Calculé pour $C_{19} H_{17} N_5$:
$C = 72,7 \%$	$72,38 \%$
$H = 5,64 \gg$	$5,39 \gg$
$N = 22,50 \gg$	$22,22 \gg$

Az-phényl-ald-p-amido-phényl-p-amidobenzotriazine



Ce corps se prépare exactement comme les isomères ortho et méta. Ses propriétés sont analogues et il ne se distingue que par une solubilité moindre dans les divers dissolvants. Après trois ou quatre recristallisations de l'alcool, la diamine est pure. Elle commence à se décomposer à 170° et fond à 200°.

Le dosage d'azote donna le résultat suivant :

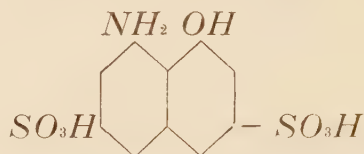
0,1430 gr. de substance ont fourni 27,9 $\frac{c}{m^3}$ d'azote humide à 17°, et 749,4 $\frac{m}{m}$ de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{19} H_{17} N_5$.
$N = 22,31 \%$	22,22 $\%$

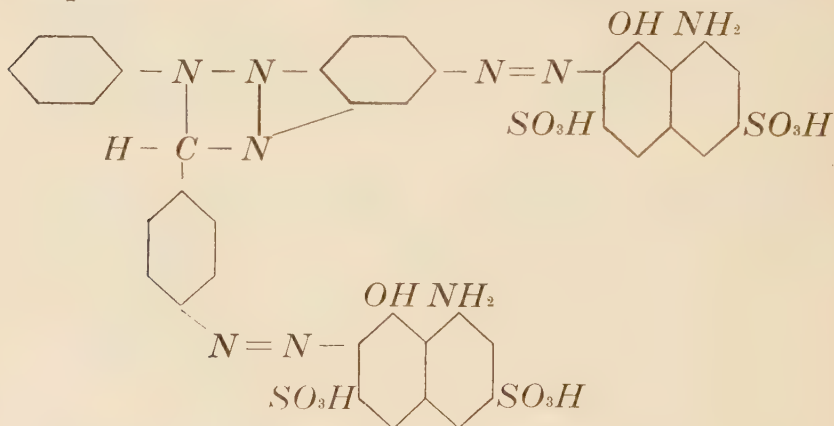
Ces trois diamines sont moins intéressantes par elles-mêmes que par leurs dérivés. En les diazotant et en les copulant avec des phénols, on obtient des colorants azoïques qui teignent directement le coton en bain neutre ou légèrement alcalin. La diamine para peut être comparée à la benzidine, à cause de l'éloignement des deux groupes amido. De même que dans cette série, les dérivés de la diamine para donnent les nuances les plus foncées, les colorants de

la diamine méta-para teignent moins fort et, enfin, la diamine ortho-para donne des azoïques qui, comme tous ces colorants, teignent la laine et la soie en bain acide, mais ne se fixent plus du tout sur coton.

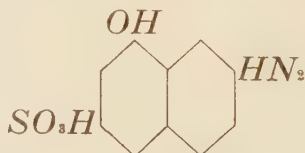
J'ai préparé six colorants en diazotant les trois diamines et en les copulant en solution alcaline avec les sels sodiques de l'acide amido-naphtol-disulfonique H



J'obtiens ainsi, avec la diamine para par exemple, le corps azoïque suivant :



Puis j'ai copulé les solutions diazotées avec le sel sodique de l'acide amido-naphtol-sulfonique G

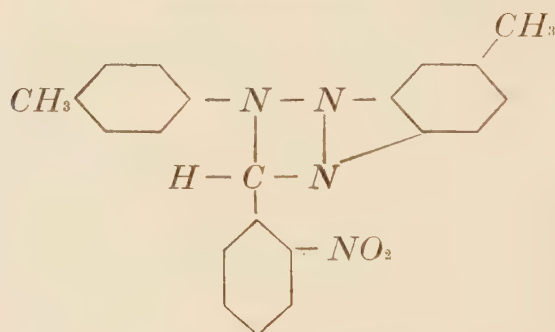


Le corps azoïque obtenu avec le diazo de la para-diamine est donc :

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ORTHOAMIDOAZOTOLUÈNE

La triazine obtenue en condensant la benzaldéhyde avec l'orthoamidoazotoluène a déjà été décrite par Goldschmidt et Rosell¹. Nous allons décrire ici les produits de condensation de ce corps orthoamidoazoïque avec quelques benzaldéhydes substitués.

Az-p-méthylphényl-ald-o-nitrophényl-m-méthyl-benzotriazine



On dissout 22,5 gr. d'orthoamidoazotoluène dans l'acide acétique glacial à chaud, on ajoute ensuite 15 gr. d'ortho-nitrobenzaldéhyde et l'on fait bouillir au réfrigérant à reflux. Si l'on n'a pas pris trop de dissolvant, la triazine cristallise bientôt. Après refroidissement, on filtre les cristaux que l'on lave à l'alcool. Ce traitement a pour but d'enlever un colorant brun-rouge facilement soluble, dont la formation va toujours de front avec la condensation.

¹ *Berichte* XXIII. 505.

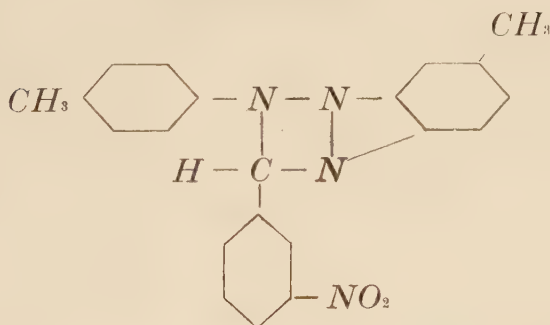
La triazine cristallise très bien de l'alcool dilué, de l'acétone et de l'acide acétique sous forme de jolies aiguilles jaunes; à l'état pur, elle fond à 230°.

Le dosage d'azote donna le résultat suivant :

0,2165 gr. ont fourni 30,1 $\frac{c}{m^3}$ d'azote à 16° et sous la pression de 748,6 $\frac{m}{m}$.

Trouvé :	Calculé pour $C_{21} H_{18} N_4 O_2$
$N = 15,96 \%$	15,64 $\%$

Az-p-méthylphényl-ald-m-nitrophényl-m-méthylbenzotriazine.

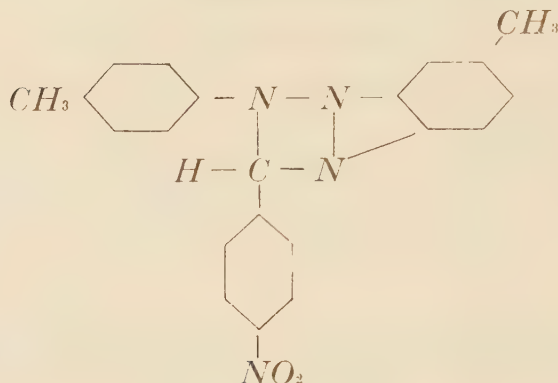


Ce corps se prépare comme son isomère ortho dont il se distingue par sa solubilité beaucoup moins grande. Après deux ou trois recristallisations de l'alcool ou de l'acide acétique, on obtient des aiguilles jaunâtres presque incolores, fondant à 228°.

0,1920 gr. ont donné 26,9 $\frac{c}{m^3}$ d'azote humide à 19° et 747,8 $\frac{m}{m}$ de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{21} H_{18} N_4 O_2$
$N = 15,84 \%$	15,64 $\%$

**Az-p-méthylphényl-ald-p-nitrophényl-m-méthyl-
benzotriazine.**



La préparation de ce corps se fait comme celles des dérivés isomères décrits. On obtient un corps très peu soluble dans presque tous les dissolvants. On le purifie aisément par recristallisation de l'alcool absolu ou du xylène bouillant. Cette triazine fond à 264°.

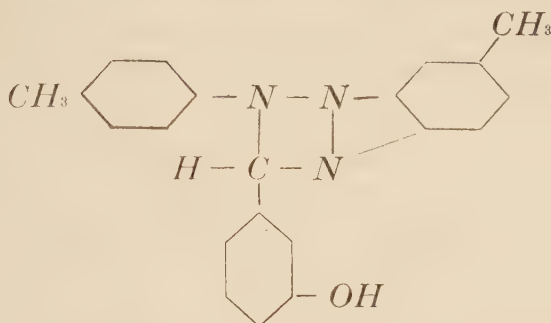
L'analyse élémentaire de ce corps a donné les résultats suivants :

I. 0,1609 gr. de substance ont fourni 0,4129 gr. d'acide carbonique et 0,0723 gr. d'eau.

II. 0,201 gr. ont donné 27,9 $\frac{c}{m^3}$ d'azote à 17° et 750,8 $\frac{m}{m}$ de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{21} H_{18} N_4 O_2$
$C = 70,0 \%$	70,39 %
$H = 5,03 \gg$	5,03 »
$N = 15,91 \gg$	15,64 »

Az-p-méthyl-ald-m-oxyphényl-m-méthylbenzotriazine

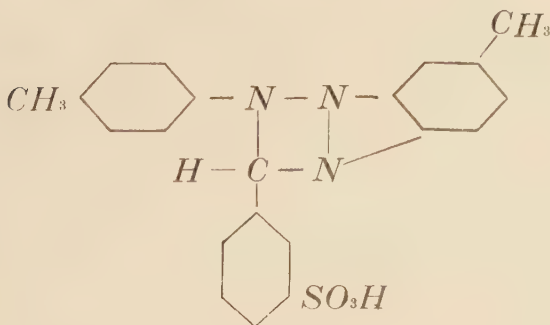


On dissout 2,25 gr. d'orthoamidoazotoluène dans de l'acide acétique à 90°, on ajoute 1,2 gr. de méta-oxybenzaldéhyde et l'on fait bouillir la solution au réfrigérant à reflux jusqu'à cristallisation de la triazine. On la recristallise trois fois de l'alcool, après quoi elle est pure et fond à 265°. Ce sont de jolies aiguilles blanches très bien développées.

0,219 gr. de substance ont donné 25,5 $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}$ d'azote à 20° et 743,0 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ de pression.

Trouvé :	Calculé pour $C_{21} H_{19} N_3 O$
$N = 13,03 \%$	12,76 $\%$

Az-p-méthylphényl-ald-m-sulfophényl-m-méthylbenzotriazine



On prépare d'abord la metasulfobenzaldéhyde d'après les indications de Wallach et Wüsten¹. Puis on fait bouillir pendant quelques minutes au réfrigérant à reflux une solution alcoolique contenant 2,25 gr. d'ortho-amidoazotoluène et 1,9 gr. de sulfobenzaldéhyde. La triazine ne tarde pas à se séparer en fins cristaux; il est impossible de les obtenir complètement blancs, car ils sont toujours souillés par un colorant rouge dont on n'arrive pas à les séparer. On peut éliminer en partie cette impureté en faisant bouillir la solution alcaline de la triazine avec du noir animal. Après cela on dilue et l'on acidule avec de l'acide chlorhydrique. La triazine se précipite à l'état finement cristallin.

Le dosage d'azote a donné le résultat suivant :

0,274 ont fourni 25,5 $^{\circ}/m^3$ à 20° et 739,8 m/m de pression barométrique.

Trouvé :	Calculé pour $C_{21} H_{19} N_3 SO_3$
$N = 10,36 \%$	10,68 %

L'anhydride phtalique réagit souvent d'une manière analogue à la benzaldéhyde. On pouvait supposer que dans ce cas aussi on obtiendrait une triazine. J'ai fait des essais pour étudier cette question. En chauffant pendant quelque temps à 180°, un mélange de molécules égales d'orthoamidoazotoluène et d'anhydride phtalique, la masse ne tarde pas à devenir solide. En recristallisant de l'alcool le nouveau corps formé, on obtient de belles aiguilles jaunes fondant à 220°. Ce corps ne contient pas le noyau triazinique. D'abord il est coloré et tous les produits de condensation que nous venons d'étudier sont incolores, à l'exception des dérivés nitrés qui

¹ *Berichte* XVI. 150.

le sont très faiblement. De plus on arrive à saponifier ce corps de la manière suivante :

On en dissout 3 gr. dans 50 gr. d'alcool amylique avec 12 gr. de potasse pure. On fait bouillir au réfrigérant à reflux pendant 8 heures, puis on verse le tout dans l'eau. Par extraction à l'éther on élimine l'alcool amylique et après avoir acidulé la solution on l'extrait à nouveau. L'éther par évaporation laisse cristalliser l'acide phtalique.

Dans ce cas donc l'anhydride phtalique ne réagit pas comme les benzaldéhydes et ne forme pas de triazine par condensation avec les corps orthoamidoazoïques. Il donne simplement un dérivé acylique comme les acides acétique et benzoïque.

RÉSUMÉ

La chrysoïdine se condense avec la benzaldéhyde pour former une base triazinique diazotable. Par sulfonation on obtient des acides sulfoconjugués dont les sels alcalins possèdent un goût sucré rappelant celui de la saccharine. Par condensation des trois sulfochrysoïdines contenant le groupe sulfo dans le noyau de l'aniline on obtient également des sucres. Lorsque le groupe sulfo est placé dans le noyau de l'aldéhyde, la triazine n'est pas sucrée.

Les sucres donnent par diazotation et copulation avec des phénols, des colorants azoïques se distinguant par leur solidité.

Les produits de condensation des nitrobenzaldéhydes avec la chrysoïdine donnent par réduction des diamines, dont dérivent des colorants azoïques teignant directement le coton.

Les benzaldéhydes substituées se condensent avec l'ortho-amidoazotoluène aussi facilement que la benzaldéhyde simple.

L'anhydride phthalique ne forme pas de triazine avec l'orthoamidoazotoluène, mais simplement un dérivé acylique.

Les nouveaux corps décrits et analysés dans ce travail sont les suivants :

La triazine formée par la chrysoïdine et la		Point de fusion
benzaldéhyde		223°
le sulfate de cette base		—
son dérivé acétylé		216°
son dérivé benzoylé		221°
Le corps azoïque obtenu en copulant la base		
diazotée avec la résorcine		—
avec le β -naphtol		—

Les trois triazines formées par les sulfochrysoïdines et la benzaldéhyde	Point de fusion
le sucre polysulfoné.....	—
Les triazines formées par la chrysoïdine et les trois nitrobenzaldéhydes :	
Dérivé ortho.....	118°—119°
— méta	204°
— para	211°
Les diamines obtenues par réduction :	
Dérivé ortho.....	204°
— méta	187°
— para	200°
Les triazines obtenues par condensation de l'orthoamidoazotoluène :	
avec l'orthonitrobenzaldéhyde.....	230°
— méta —	228°
— para —	264°
— métaoxybenzaldéhyde	265°
— métasulfo —	—



